

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104564 A1

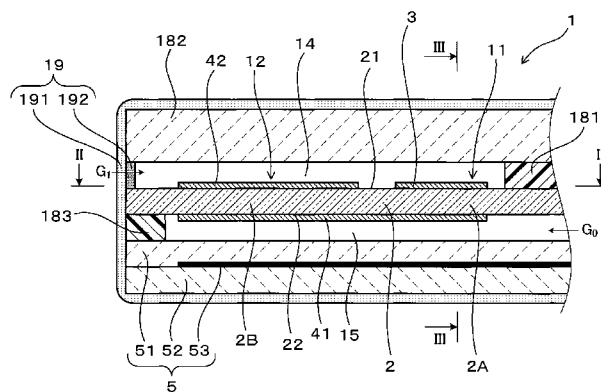
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086703
- (22) 国際出願日: 2016年12月9日(09.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-246438 2015年12月17日(17.12.2015) JP
特願 2016-223352 2016年11月16日(16.11.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 藤堂 祐介(TOUDOU, Yuusuke); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 中藤 充伸(NAKATOU, Mitsunobu); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 市川 大樹(ICHIKAWA, Hiroki); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 東田 潔(TOHTA, Kiyoshi); 〒1020083 東京都千代田区麹町4-3-30 麹町MKビル3階 PDI特許商標事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NL, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: GAS SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ素子及びガスセンサ



(57) Abstract: A gas sensor element 1 having a solid electrolyte body 2, a sensor electrode 3, and a reference electrode 41. The solid electrolyte body 2 has a measurement gas surface 21 having oxygen-ion conductivity, said surface 21 contacting a gas G_1 to be measured that has been introduced from the exterior, and a reference gas surface 22 contacting a reference gas G_0 that has been introduced from the exterior. The sensor electrode 3 is provided on the measurement gas surface 21 of the solid electrolyte body 2. The reference electrode 41 is provided on the reference gas surface 22 of the solid electrolyte body 2. The sensor electrode 3 comprises a porous body containing a solid electrolyte having oxygen-ion conductivity and a precious metal, the peak pore size of the porous body being 0.03 to 0.3 μm .

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/104564 A1



固体電解質体 2 とセンサ電極 3 と基準電極 4-1 とを有するガスセンサ素子 1 である。固体電解質体 2 は、酸素イオン伝導性を有すると共に、外部から導入される被測定ガス G_1 と接触する測定ガス面 2-1 と、外部から導入される基準ガス G_0 と接触する基準ガス面 2-2 とを有する。センサ電極 3 は固体電解質体 2 の測定ガス面 2-1 に設けられている。基準電極 4-1 は固体電解質体 2 の基準ガス面 2-2 に設けられている。センサ電極 3 は、酸素イオン伝導性の固体電解質と、貴金属とを含有し、ピーク気孔径が $0.03\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ の多孔体からなる。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ素子及びガスセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、多孔体からなるセンサ電極を有するガスセンサ素子、及び該ガスセンサ素子を備えたガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 被測定ガス中に含まれる特定ガス濃度の検出には、ガスセンサ素子を備えたガスセンサが用いられている。ガスセンサ素子は、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、該固体電解質体に形成された一对の電極とを備えている。検出ガスの種類に応じて、 NO_x センサ、 A/F センサ、酸素センサに用いられる。固体電解質体には、電極として、被測定ガスに曝されるセンサ電極と、基準ガスに曝される基準電極とが少なくとも形成されている。

[0003] センサ電極には、検出対象となる特定ガスに対する反応性が優れていることが求められる。例えば、 NO_x センサ用の素子のセンサ電極には、窒素酸化物（すなわち、 NO_x ）に対する反応性が優れたPt-Rh合金が用いられている。ところが、ガスセンサ素子には例えば $-40^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ の範囲の比較的大きな温度変化が起こる。そのため、金属を含有する電極には膨張及び収縮が繰り返し起こり易い。その結果、電極には、内部応力が発生し易く、はく離が生じるおそれがある。

[0004] そこで、特許文献1のように、ピーク気孔径を $0.31\mu\text{m}$ 以上かつ $1.1\mu\text{m}$ 未満に調整した多孔質電極が開示されている。多孔質電極は、上記所定ピーク気孔径の気孔を有しているため、気孔によって電極の内部応力を十分に緩和することができる。そのため、電極のはく離を抑制することができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4416551号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上述のようにピーク気孔率が比較的大きな多孔質電極においては、検出ガスに対する反応性が低下し易い。すなわち、電極中のピーク気孔径の増大は、内部応力の緩和には有利である。しかし、金属と固体電解質とガスとの三相界面が少なくなるため、検出ガスの反応点が減少する。その結果、例えばNO_xやO₂等の検出ガス分子から酸素イオン等のイオンへの変換効率が低下する。そのため、電極界面抵抗が大きくなり、検出誤差が大きくなるおそれがある。したがって、ガスセンサのセンサ出力のばらつきが大きくなるおそれがある。

[0007] 本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、センサ出力を十分に安定化させることができるガスセンサ素子及びガスセンサを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様は、外部から導入される被測定ガス（G₁）と接触する測定ガス面（21）と、外部から導入される基準ガス（G₀）と接触する基準ガス面（22）とを有する、酸素イオン伝導性の固体電解質体（2）と、

該固体電解質体の上記測定ガス面に設けられたセンサ電極（3）と、

上記固体電解質体の上記基準ガス面に設けられた基準電極（41）と、を少なくとも備え、

上記センサ電極が、酸素イオン伝導性の固体電解質（31）と、貴金属（32）とを含有し、ピーク気孔径が0.03 μm～0.3 μmの多孔体からなる、ガスセンサ素子（1）にある。

[0009] 本発明の他の態様は、上記ガスセンサ素子を備えた、ガスセンサ（6）にある。

発明の効果

[0010] 上記ガスセンサ素子及び上記ガスセンサにおいては、多孔体からなるセン

サ電極のピーク気孔径が上記特定の小さい範囲内に調整されている。そのため、被測定ガスと、センサ電極中の貴金属と、固体電解質との三相界面を増やすことができる。それ故、センサ電極における被測定ガスからイオンへの変換効率を高めることができる。これにより、センサ電極の電極界面抵抗が小さくなり、ガスセンサ素子の検出誤差を小さくすることができる。その結果、ガスセンサのセンサ出力のばらつきを小さくすることができ、センサ出力を十分に安定化させることができる。

[0011] 以上のごとく、上記態様によれば、センサ出力の安定化が可能なガスセンサ素子及びガスセンサを提供することができる。なお、特許請求の範囲及び課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施形態1における、ガスセンサ素子の断面図。

[図2]図1のII-II線矢視断面図。

[図3]図1のIII-III線矢視断面図。

[図4]実施形態1における、ガスセンサ素子の分解斜視図。

[図5]実施形態1における、固体電解質体上に形成されたセンサ電極の断面図。

[図6]実施形態1における、固体電解質体用のセラミックスシート上に印刷形成されたセンサ電極用の電極材料の断面図。

[図7]実施形態1における、走査型電子顕微鏡による反射電子像として得られたセンサ電極の写真を示す図。

[図8]実施形態2における、ガスセンサの断面図。

[図9]実施例1における、センサ電極の気孔径分布を示す図。

[図10]実施例1における、センサ電極のピーク気孔径と、NO_x濃度の検出誤差及び比抵抗との関係を示す図。

[図11]実施例2における、センサ電極中の焼結抑制剤の含有量と、検出誤差

との関係を示す図。

[図12]実施例3における、センサ電極中の貴金属中のRh含有量と、NO_x濃度の検出誤差及びストレス／ストレンクス比との関係を示す図。

[図13]実施例4における、センサ電極の厚さと、NO_x濃度の検出誤差及びストレス／ストレンクス比との関係を示す図。

発明を実施するための形態

[0013] (実施形態1)

ガスセンサ素子の実施形態について、図1～図7を参照して説明する。図1～図4に示すごとく、本形態のガスセンサ素子1は、酸素イオン伝導性の固体電解質体2と、センサ電極3と、基準電極41とを少なくとも備える。固体電解質体2は、板状であり、測定ガス面21と基準ガス面22とを有する。測定ガス面21は、ガスセンサ素子1の外部から導入される被測定ガスG₁との接触面である。基準ガス面22は、外部から導入される基準ガスG₀との接触面である。センサ電極3は、固体電解質体2の測定ガス面21に形成されており、基準電極41は、基準ガス面22に形成されている。図5及び図7に示すごとく、センサ電極3は、酸素イオン伝導性の固体電解質31と、貴金属32と、多数の気孔33とを含有する多孔体からなる。また、センサ電極3のピーク気孔径が0.03μm～0.3μmの範囲内にある。以下、ガスセンサ素子1の構成についてさらに詳説する。

[0014] 図1～図4に示すごとく、本形態のガスセンサ素子1は、被測定ガスG₁である排ガス中に含まれるNO_xの濃度を検出するNO_xセンサに用いられる。固体電解質体2は、酸素イオン伝導性を有するセラミックスからなる。このようなセラミックスとしては、例えばジルコニア、イットリア、イットリア安定化ジルコニア（すなわち、YSZ）などを用いることができる。好ましくはYSZがよい。固体電解質体2は板状であり、固体電解質体2における測定ガス面21と基準ガス面22とは、相互に対向する位置関係にある。図2に示すごとく、固体電解質体2の測定ガス面21には、センサ電極3、ポンプ電極42、モニタ電極43が形成されている。各電極3、42、43

は、測定ガス面 2 1 上の異なる領域に形成されている。

[0015] 一方、固体電解質体 2 の基準ガス面 2 2 には、基準電極 4 1 が形成されている。図 1 及び図 3 に示すごとく、センサ電極 3 と基準電極 4 1 は固体電解質体 2 の一部の領域 2 A を挟み、センサ電極 3 と固体電解質体の領域 2 A と基準電極 4 1 とからなるセンサセル 1 1 が形成されている。また、図 1 に示すごとく、ポンプ電極 4 2 と基準電極 4 1 とが固体電解質体 2 の一部の領域 2 B を挟み、ポンプ電極 4 2 と固体電解質体 2 の領域 2 B と基準電極 4 1 とからなるポンプセル 1 2 が形成されている。また、図 3 に示すごとく、モニタ電極 4 3 と基準電極 4 1 とが固体電解質体 2 の一部の領域 2 C を挟んでいる。モニタセル 1 3 はモニタ電極 4 3 と固体電解質体の領域 2 C と基準電極 4 1 とから形成されている。

[0016] 図 5 に示すごとく、センサ電極 3 は、酸素イオン伝導性の固体電解質 3 1 と、貴金属 3 2 とを含有する多孔体からなる。固体電解質 3 1 としては、ジルコニア、イットリア、Y S Z などを用いることができ、好ましくは Y S Z がよい。また、貴金属 3 2 は、P t を主成分とすることが好ましく、さらに R h、P d、F e、C o、及び N i からなるグループから選ばれる少なくとも 1 種を含有することができる。この場合には、センサ電極 3 の N O x に対する分解性能が向上するため、ガスセンサ素子は、N O x センサに好適になる。センサ電極 3 の N O x に対する分解性能をさらに高めるためには、貴金属 3 2 は、少なくとも P t と R h とを含有する合金がよい。

[0017] また、図 5 に示すごとく、センサ電極 3 は多数の気孔 3 3 を有する。センサ電極 3 の気孔率は例えば 5 ～ 1 5 % の範囲で調整することができる。この場合には、センサ電極 3 の電氣的導通を十分に保ちつつ、センサ電極のはく離を防止することができる。気孔率は、電極が完全に密であると仮定した場合に占める領域の全体積に対する、実際の電極中の気孔部分の体積の比率として定義される。気孔率は、センサ電極 3 の断面の走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真の画像処理によって測定することができる。

[0018] センサ電極 3 のピーク気孔径は 0. 0 3 μ m ～ 0. 3 μ m の範囲内である

。この範囲内にピーク気孔径を調整することにより、導通不良を防止しつつ、センサ電極3の反応性を高めることができる。ピーク気孔径については後述の実施例1にて詳説する。

[0019] 基準電極41、ポンプ電極42、モニタ電極43は、例えば貴金属によって形成され、少なくともPtを含有することが好ましい。好ましくは、ポンプ電極42及びモニタ電極43は、PtとAuとを含有することがよい。この場合には、Au含有量を調整することにより、NO_xに対する反応性を低下させつつ、O₂のみに対する反応性を高めることができる。具体的には、Au含有量を高めることによりNO_xに対する反応性を低下させることができ、Au含有量を低下させることにより、O₂のみに対する反応性を高めることができる。基準電極41は、貴金属としてPtを含有することが好ましい。また、電極41、42、43は、上述のセンサ電極3と同様に、固体電解質をさらに含有することができる。各電極41、42、43は、気孔を実質的に有さない緻密体であってもよく、センサ電極3と同様に多孔体であってもよい。各電極41、42、43が多孔体の場合には、気孔率及びピーク気孔径を上述のセンサ電極3と同様の範囲に調整することができる。

[0020] 図1及び図3に示すごとく、固体電解質体2の測定ガス面21には、第1スペーサ181を介して絶縁体182が積層されている。そして、固体電解質体2の測定ガス面21には、固体電解質体2と、第1スペーサ181と、絶縁体182とに囲まれた被測定ガス室14が形成されている。被測定ガス室14は、ポンプ電極42、センサ電極3、及びモニタ電極43に面している。被測定ガス室14内には、外部から被測定ガスG₁が導入される。

[0021] 一方、固体電解質体2の基準ガス面22には、第2スペーサ183を介してヒータ5が積層されている。そして、固体電解質体2の基準ガス面22には、固体電解質体2と、第2スペーサ183と、ヒータ5とによって囲まれた基準ガス室15が形成されている。基準ガス室15は基準電極41に面しており、基準ガス室15内には外部から基準ガスG₀が導入される。基準ガスG₀は例えば大気である。ヒータ5は、2つのセラミックス基板51、52と

、これらの基板 5 1、5 2 の間に形成された導電層 5 3 とによって形成されている。導電層 5 3 は通電によって発熱する。第 1 スペーサ 1 8 1、絶縁体 1 8 2、第 2 スペーサ 1 8 3、セラミックス基板 5 1、5 2 は、アルミナ等のセラミックスからなる。

[0022] 図 1 に示すごとく、ガスセンサ素子 1 は、被測定ガス室 1 4 へ被測定ガス G_1 を導入するためのガス導入部 1 9 を有している。ガス導入部 1 9 は、長尺のガスセンサ素子 1 の長手方向の一端に設けられている。ガス導入部 1 9 は、トラップ層 1 9 1 と拡散層 1 9 2 とからなる。トラップ層 1 9 1 は被測定ガス G_1 中に含まれる被毒物質をトラップする。拡散層 1 9 2 は被測定ガス G_1 の流入速度を制限する。トラップ層 1 9 1 及び拡散層 1 9 2 は、アルミナ等のセラミックスからなる多孔体である。トラップ層 1 9 1 は、ガスセンサ素子 1 の表面全体を覆っている。拡散層 1 9 2 は、被測定ガス室 1 4 の開口端に形成されている。

[0023] 被測定ガス G_1 は、ガス導入部 1 9 から被測定ガス室 1 4 に導入される。ここで、被測定ガス G_1 は以下ガス G_1 とする。ガス G_1 は、例えば排ガスである。ガス G_1 がガス導入部 1 9 を通過する際に、トラップ層 1 9 1 において被毒物質がトラップされ、拡散層 1 9 2 において被測定ガス室 1 4 への流入速度が制御される。

[0024] 被測定ガス室 1 4 に導入されたガス G_1 は、ポンプ電極 4 2 上を通過してセンサ電極 3 及びモニタ電極 4 3 上に到達する。ガス G_1 がポンプ電極 4 2 上を通過する際には、ポンプセル 1 2 において、ガス G_1 中の酸素が分解され、酸素イオンが発生する。ポンプセル 1 2 は、電極 4 2 と電極 4 1 と固体電解質体 2 の領域 2 B とによって構成される。この酸素イオンは、固体電解質体 2 を通って基準ガス室 1 5 に排出される。このように、ポンプセル 1 2 においてはガス導入部 1 9 から導入されたガス G_1 中の酸素濃度が調整され、センサ電極 3 に近づくほど酸素濃度は低下する。

[0025] センサ電極 3 においては、ガス G_1 中の NO_x が分解され、酸素イオンが発生する。そして、センサセル 1 1 において、センサ電流 I_s を測定すること

により、ガス G_1 中の NO_x 濃度を検出することができる。センサセル11はセンサ電極3と基準電極41と固体電解質体2の領域2Aとによって構成される。センサ電流 I_s は酸素イオンが固体電解質体2を流れる際に発生する。また一方で、センサ電極3上に到達するガス G_1 中には、ポンプセル12によって除去されなかった酸素が僅かに残留するおそれがある。この酸素濃度を、モニタセル13によって測定し、センサセル11において測定される NO_x 濃度の補正に用いられる。モニタセル13はモニタ電極43と基準電極41と固体電解質体2の領域2Cとによって構成される。すなわち、酸素がモニタ電極43によって分解され、固体電解質体2を流れる際に生じるモニタ電流 I_m をモニタセル13において測定する。そして、センサ電流 I_s からモニタ電流 I_m を減算する。これにより、残留する O_2 の影響を受けることなく、正確な NO_x 濃度の測定が可能になる。

[0026] ガスセンサ素子1は、次のようにして製造される。具体的には、図4に示すごとく、焼成後に固体電解質体2を構成するセラミックスシートに、電極材料Aを印刷する。電極材料Aは、各電極3、41、42、43を形成するためのものである。以下の説明においては、図4の紙面の上を上側、下を下側とする。次いで、固体電解質体2用のセラミックスシートの上側に、焼成後に第1スペーサ181、拡散層192、絶縁体182をそれぞれ構成する各セラミックスシートを順次積層する。固体電解質体2用のセラミックスシートの下側に、第2スペーサ183を構成するセラミックスシートを積層する。さらに、第2スペーサ183用のセラミックスシートの下側に、セラミックス基板51を構成するセラミックスシートと電極材料Bが印刷されたセラミックス基板52を構成するためのセラミックスシートを順次積層する。電極材料Bは、ヒータ5用の導電層53を形成するためのものである。このようにして得られたシート積層体の最外層には各種端子用の電極材料を印刷する。さらに、最外層に、トラップ層191を形成するためのセラミックス材料を塗布し乾燥させる。次いで、シート積層体を温度1450℃で焼成することにより、各セラミックス材料及び電極材料を焼結させる。このように

して、ガスセンサ素子 1 を得ることができる。なお、焼結温度は、例えば 1400～1500℃の範囲で調整することができる。

[0027] 図 6 に示すごとく、センサ電極 3 の形成時には、固体電解質 31 と、貴金属 32 と、焼失材 330 とを少なくとも含有する電極材料を用いる。そして、焼成時には、焼失材 330 が消失するため、多数の気孔を有するセンサ電極 3 を形成することができる。焼失材 330 としては、焼結温度で消失する材料を用いることができ、例えばカーボンの他、各種有機材料等を用いることができる。

[0028] センサ電極 3 を形成するための電極材料は、固体電解質 31 の焼結を抑制する焼結抑制剤 34 を含有することができる。この場合には、1400℃以上という高温で焼成を行ってもセンサ電極 3 の収縮を抑制することができる。そのため、焼結後のセンサ電極 3 が収縮により緻密化することを防止することができる。すなわち、焼結抑制剤 34 を用いることにより、高温での焼成が可能になり、各種セラミックス材料と金属材料とを一回の焼成で焼結させることができる。また、センサ電極 3 の気孔が消失したり、気孔径が著しく低下したりすることも防止できる。焼結抑制剤 34 としては、固体電解質 31 よりも焼結し難い材料を用いることができ、例えばアルミナ等の酸化物、窒化アルミ、窒化ケイ素等の窒化物を用いることができる。コストが低く、固体電解質 31 に対する焼結抑制効果が高いという観点から、焼結抑制剤 34 はアルミナからなることが好ましい。また、電極材料は、例えばペース状であり、各種溶剤、バインダ等を含有することができる。

[0029] 次に、本実施形態の作用効果につき説明する。図 1、図 5 に示すごとく、ガスセンサ素子 1 は、多数の気孔 33 を有する多孔体よりなるセンサ電極 3 を有する。センサ電極 3 のピーク気孔径が 0.03 μm ～0.3 μm という特定の低い範囲内に調整されている。そのため、被測定ガス G_1 と、センサ電極 3 中の貴金属 32 と、固体電解質体 2 又は固体電解質 31 との三相界面を増加させることができる。被測定ガス G_1 は固体電解質体 2 の測定ガス面 21 側に外部から導入される。その結果、被測定ガス G_1 に含まれる窒素酸化物

等の分子をセンサ電極 3 において酸素イオン等のイオンに変換する効率を高めることができる。これによって、電極界面抵抗が小さくなり、ガスセンサ素子 1 の検出誤差を小さくすることができる。そのため、センサ出力のばらつきを小さくすることができ、センサ出力を十分に安定化させることができる。

[0030] 図 5 に示すごとく、センサ電極 3 は、固体電解質 3 1 の焼結を抑制する焼結抑制剤 3 4 を含有することが好ましい。この場合には、高温焼成時におけるセンサ電極 3 の収縮を防止することができる。そのため、ガスセンサ素子 1 を構成する各種セラミックス材料、各電極材料の焼結を高温で行うことが可能になり、焼結を一回の焼結プロセスにより行うことが可能になる。そして、センサ電極 3 の収縮が防止できるため、焼結時に気孔が小さくなったり、気孔が失われたりすることを防止できる。そのため、センサ電極 3 のピーク気孔径を上記範囲内に調整し易くなる。なお、本形態においては、ポンプ電極 4 2、モニタ電極 4 3、トラップ層 1 9 1 等を有するガスセンサ素子 1 について説明したが、ポンプ電極 4 2、モニタ電極 4 3、トラップ層 1 9 1 は必ずしも形成しなくてもよい。

[0031] また、本形態のガスセンサ素子 1 におけるセンサ電極 3 の走査型電子顕微鏡（すなわち、SEM）による反射電子像の一例を図 7 に示す。図 7 は、センサ電極 3 の表面を示し、加速電圧：2.0 kV、倍率：4000 倍の条件で撮影された SEM 写真である。走査型電子顕微鏡としては、(株)日立ハイテクノロジーズ社製の S-3400N を用いた。図 7 に示すように、センサ電極 3 を構成する各成分は、反射電子像のコントラストで識別される。具体的には、貴金属 3 2 は、白色に近い灰色で表され、貴金属 3 2、固体電解質 3 1、焼結抑制剤 3 4、及び気孔 3 3 からなるグループの中で最も薄い灰色で表されている。固体電解質 3 1 は、灰色で表されている。焼結抑制剤 3 4 は、黒色に近い灰色で表されている。気孔 3 3 は、黒色で表されている。すなわち、センサ電極 3 の反射電子像において、貴金属 3 2 が最も白色に近い色で表され、固体電解質 3 1、焼結抑制剤 3 4、気孔 3 3 の順に黒色に近づく。

いていく。このように、センサ電極 3 を構成する各成分 3 1、3 2、3 3、3 4 は、SEM の反射電子像のコントラストによって識別される。

[0032] (実施形態 2)

次に、ガスセンサ素子を備えたガスセンサの実施形態について、図 8 を参照して説明する。なお、本明細書において、「軸方向先端側」とは、ガスセンサの軸方向の一方側であり、ガスセンサが被測定ガスに晒される側をいう。また、「軸方向基端側」とは、ガスセンサの軸方向において、軸方向先端側の反対側をいう。図 8 に示すごとく、本形態のガスセンサ 6 は、実施形態 1 と同様の長尺板状のガスセンサ素子 1 を備え、ガスセンサ素子 1 の長手方向とガスセンサの軸方向 Z が一致している。ガスセンサ素子 1 内に設けられたポンプ電極 4 2、センサ電極 3、モニタ電極 4 3 及び基準電極 4 1 は、ガスセンサ 6 の軸方向先端側に配置されている。軸方向先端側は以下、先端側とし、軸方向基端側は以下、基端側とする。尚、先端側は図 8 に示される Z 1 側、基端側は Z 2 側でもある。故に、先端側を先端側 Z 1、基端側を基端側 Z 2 と表すこともできる。ガスセンサ素子 1 の先端部 1 0 1 は、ハウジング 6 2 から先端側 Z 1 に突出しており、被測定ガスに晒される。また、各電極 4 1、4 2、4 3、3 に繋がるリード部、及びヒータ 5 の導電層 5 3 に繋がるリード部は、ガスセンサ素子 1 の基端部 1 0 2 に配置されている。

[0033] ガスセンサ素子 1 は、先端側絶縁碍子 6 1 と、ハウジング 6 2 と、先端側カバー 6 3 と、基端側カバー 6 4 とを備える。先端側絶縁碍子 6 1 はガスセンサ素子 1 を保持する。ハウジング 6 2 は先端側絶縁碍子 6 1 を保持する。先端側カバー 6 3 はハウジング 6 2 の先端側に設けられている。基端側カバー 6 4 はハウジング 6 2 の基端側に設けられている。先端側カバー 6 3 は、内側カバー 6 3 1 と、内側カバー 6 3 1 の外側に配置された外側カバー 6 3 2 とからなる。ガスセンサ素子 1 の先端部 1 0 1 は、内側カバー 6 3 1 及び外側カバー 6 3 2 によって覆われている。内側カバー 6 3 1 及び外側カバー 6 3 2 には、被測定ガスを導入又は排出するためのガス流通孔 6 3 3 が形成されている。

[0034] 先端側絶縁碍子 6 1 の基端側 Z 2 には、バネ端子 6 6 が配置された基端側絶縁碍子 6 5 が重なって配置されている。ガスセンサ素子 1 の基端部 1 0 2 における各リード部には、リード線 6 8 に接続されたバネ端子 6 6 が接触している。基端側カバー 6 4 には、ガスセンサ素子 1 の基準ガス室 1 5 内に基準ガスを導入したり、基準ガス室 1 5 からガスを排出するためのガス流通孔 6 4 1 が形成されている。また、基端側カバー 6 4 には、リード線 6 8 を保持するゴムブッシュ 6 7 が保持されている。

[0035] 本形態のガスセンサ 6 は、実施形態 1 と同様の構成のガスセンサ素子 1 を備えている。そのため、センサ出力のばらつきを小さくすることができ、センサ出力を十分に安定化させることができる。なお、実施形態 2 以降において用いた符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

[0036] (実施例 1)

本例は、ガスセンサ素子 1 のセンサ電極 3 のピーク気孔径と、NO_x濃度の検出誤差及び比抵抗との関係をそれぞれ調べる例である。まず、ピーク気孔径が異なるセンサ電極 3 をそれぞれ有する複数のガスセンサ素子 1 を作製し、センサ電極 3 のピーク気孔径を測定した。センサ電極 3 のピーク気孔径は、焼失材の大きさ（粒径）や焼失材の添加量、焼結抑制剤の添加量などを調整することにより、制御することができる。また、気孔を有していないセンサ電極は、焼失材を使用しないことにより形成することができる。本例のガスセンサ素子のその他の構成は、実施形態 1 と同様である。

[0037] ピーク気孔径の測定は、複合装置を用いて行った。その複合装置は、収束イオンビーム（すなわち、FIB）での微細加工と、SEMによる高分解能観察とを同時に行うことができる。これをFIB-SEM法という。具体的には、（株）日立ハイテクノロジーズ社製の「NB5000」を用い、FIB-SEM法によりセンサ電極 3 のピーク気孔径を測定した。測定条件としては、加速電圧が40 kV、連続加工ピッチが212 nmであり、3Dモデル

化ソフトとしてV S G社の「a m i r a」を用いた。その結果の一例を図9に示す。図9において、横軸は気孔径（単位： μm ）を示し、縦軸は、任意単位（a. u.）を示す。図9には、ピーク気孔径が $0.25\mu\text{m}$ のセンサ電極の測定結果、ピーク気孔径が $0.16\mu\text{m}$ のセンサ電極の測定結果、気孔を有していないセンサ電極の測定結果が示されている。なお、本願明細書におけるセンサ電極3のピーク気孔径は、上述のF I B－S E M法によって測定されるものである。F I B－S E M法による測定結果は、公知の水銀圧入法による測定結果とほとんど差がないことを確認している。

[0038] 次に、ピーク気孔径が異なるセンサ電極3を有する複数のガスセンサ素子1をそれぞれ用いて作製したガスセンサ6を用いて NO_x 濃度の検出を行った。そして、 NO_x 濃度の検出誤差を測定した。検出には、被測定ガスとして、 NO_x と窒素との混合ガスを用いた。混合ガス中の NO_x 濃度は 100ppm であり、 O_2 濃度は0であり、残部が N_2 である。ピーク気孔径と検出誤差との関係を図10に示す。また、ピーク気孔径とセンサ電極の比抵抗との関係を図10に併記した。

[0039] 図10より知られるように、センサ電極3のピーク気孔径が $0.3\mu\text{m}$ を超えると、検出誤差及び比抵抗が顕著に増大していた。また、ピーク気孔径が $0.03\mu\text{m}$ 未満の場合にも検出誤差が増大した。したがって、電氣的導通性を十分に確保しつつ、センサ出力のばらつきを小さくするためには、センサ電極のピーク気孔径は $0.03\sim 0.3\mu\text{m}$ であることが好ましいことがわかる。また、良好な電氣的導通性及びセンサ出力の安定化をより高いレベルで向上させるという観点から、センサ電極のピーク気孔径は $0.1\sim 0.28\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0040] （実施例2）

本例は、ガスセンサ素子1のセンサ電極3中の焼結抑制剤34の含有量と NO_x 濃度の検出誤差との関係を調べる例である。まず、焼結抑制剤34の含有量が異なるセンサ電極3をそれぞれ有する複数のガスセンサ素子1を作製した。ガスセンサ素子1の具体的な構成は、実施形態1と同様である。そ

して、各ガスセンサ素子 1 を用いて作製したガスセンサ 6 について、 NO_x 濃度の検出誤差を測定した。焼結抑制剤の含有量と検出誤差との関係を図 1 1 に示す。

[0041] 図 1 1 より知られるように、センサ電極 3 中の焼結抑制剤 3 4 の含有量を 5 ~ 20 質量%の範囲内に調整することにより、センサ電極 3 における NO_x 濃度の検出誤差をより小さくできることがわかる。さらに検出誤差を小さくするためには、センサ電極 3 における焼結抑制剤 3 4 の含有量を 8 ~ 15 質量%の範囲内にすることがより好ましい。焼結抑制剤 3 4 の含有量は、図 7 に示すごとくセンサ電極 3 の SEM の反射電子像の組成分析を行うことにより測定することができる。実施形態 1 において示すごとく反射電子像のコントラストにより焼結抑制剤 3 4 の識別は可能である。組成分析は、エネルギー分散型 X 線分光法（すなわち、EDX）によって行うことができる。EDX は、(株)HORIBA 製の EMAX ENERGY を用いて分析範囲を指定し、電子線照射により発生する X 線エネルギーピークから組成の定量分析を実施する。

[0042] (実施例 3)

本例は、センサ電極 3 に含まれる貴金属 3 2 中の Rh 含有量と、 NO_x 濃度の検出誤差及びストレス／ストレンクス比との関係を調べる例である。センサ電極 3 中に含まれる貴金属 3 2 は、実施形態 1 と同様に Pt-Rh 合金である。まず、Pt-Rh 合金中の Rh 含有量が異なるセンサ電極 3 をそれぞれ有する複数のガスセンサ素子 1 を作製した。本例のガスセンサ素子 1 の具体的な構成は、実施形態 1 と同様である。そして、各ガスセンサ素子 1 を用いて作製したガスセンサ 6 について、 NO_x 濃度の検出誤差を測定した。Rh の含有量と検出誤差との関係を図 1 2 に示す。また、CAE 解析により想定される冷熱に対する熱応力（すなわち、ストレス）を算出し、電極はく離強度（すなわちストレンクス）を算出した。そして、これらの算出値の比からストレス／ストレンクス比を求めた。その結果を図 1 2 に示す。

[0043] 図 1 2 より知られるように、Rh の含有量が増加するにつれて、ストレス

／ストレングス比が高くなり、センサ電極 3 のはく離が起こり易くなる。センサ電極 3 のはく離を抑制するという観点からは、貴金属 3 2 中の R h の含有量は 5 0 質量%未満であることが好ましい。より好ましくは、R h の含有量は、4 5 質量%以下であることが好ましく、4 0 質量%以下であることが好ましい。また、図 1 2 より知られるように、R h の含有量が増加するにつれてセンサ電極における N O x 濃度の検出誤差をより小さくできることがわかる。検出誤差をより小さくするという観点からは、R h の含有量は 2 0 質量%以上であることが好ましく、2 5 質量%以上であることがより好ましく、3 0 質量%以上であることがさらに好ましい。

[0044] 貴金属中の R h の含有量は、X 線光電子分光 (X P S) 分析により電極表面の組成分析を行うことで測定することができる。

[0045] (実施例 4)

本例は、ガスセンサ素子 1 のセンサ電極 3 の厚さ T と、N O x 濃度の検出誤差及びストレス／ストレングス比との関係を調べる例である。まず、センサ電極 3 の厚さ T がそれぞれ異なる複数のガスセンサ素子 1 を作製した (図 1 参照)。ガスセンサ素子 1 の具体的な構成は、実施形態 1 と同様である。そして、各ガスセンサ素子 1 を用いて作製したガスセンサ 6 について、N O x 濃度の検出誤差を測定した。センサ電極 3 の厚さ T と検出誤差との関係を図 1 3 に示す。また、実施例 3 と同様にストレス／ストレングス比を求めた。センサ電極の厚さとストレス／ストレングス比との関係を図 1 3 に示す。

[0046] 図 1 3 より知られるように、センサ電極 3 の厚さが大きくなると、ストレス／ストレングス比が増大し、センサ電極 3 のはく離が起こり易くなる。はく離を十分に防止するという観点から、センサ電極 3 の厚さは 1 6 μ m 以下であることが好ましい。一方、センサ電極 3 の厚さを大きくすると、検出誤差をより小さくすることができる。したがって、検出誤差をより小さくするという観点からはセンサ電極の厚さは 5 μ m 以上であることが好ましく、1 0 μ m 以上であることがより好ましい。

[0047] 本発明は上記各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しな

い範囲において種々の実施形態に適用することが可能である。例えば、上述のセンサ電極の構成は、 NO_x センサ用のガスセンサ素子の他に、空燃比センサ（すなわちA/Fセンサ）、酸素センサ用のガスセンサ素子に適用しても同様の効果を得ることができる。また、実施形態1のように、長尺板状のガスセンサ素子だけでなく、有底筒状のガスセンサ素子にも、上述のセンサ電極の構成を採用することができる。

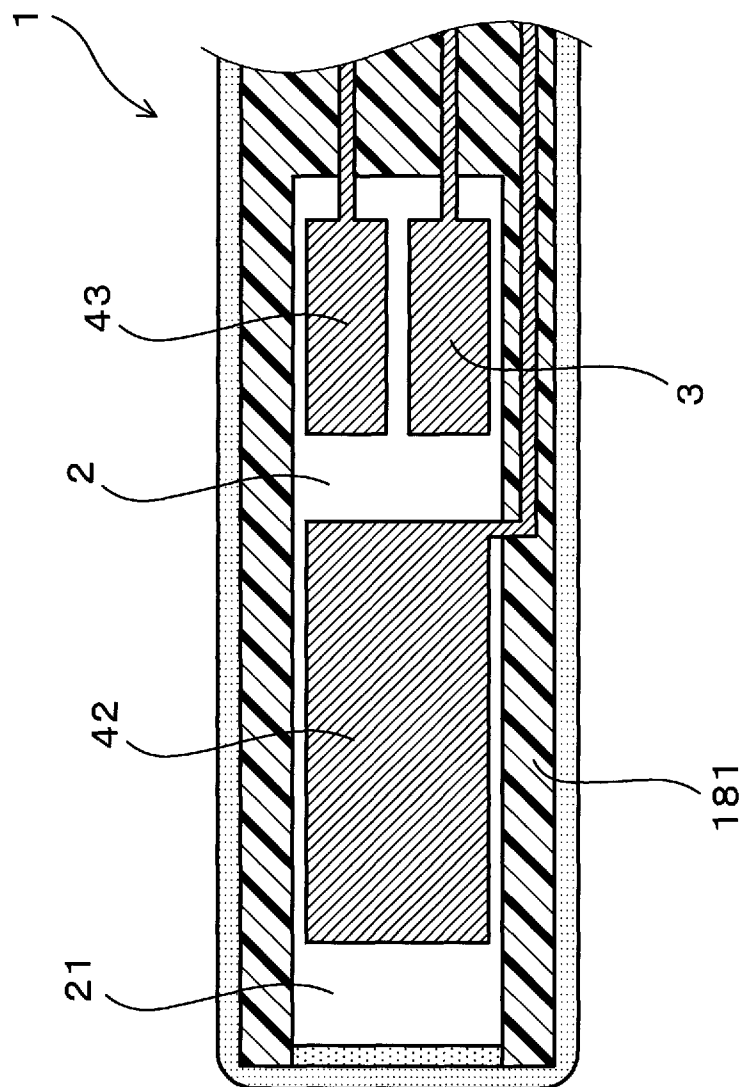
符号の説明

- [0048]
- 1 ガスセンサ素子
 - 2 固体電解質体
 - 3 センサ電極
 - 3 1 固体電解質
 - 3 2 貴金属
 - 3 3 気孔
 - 4 1 基準電極
 - 6 ガスセンサ

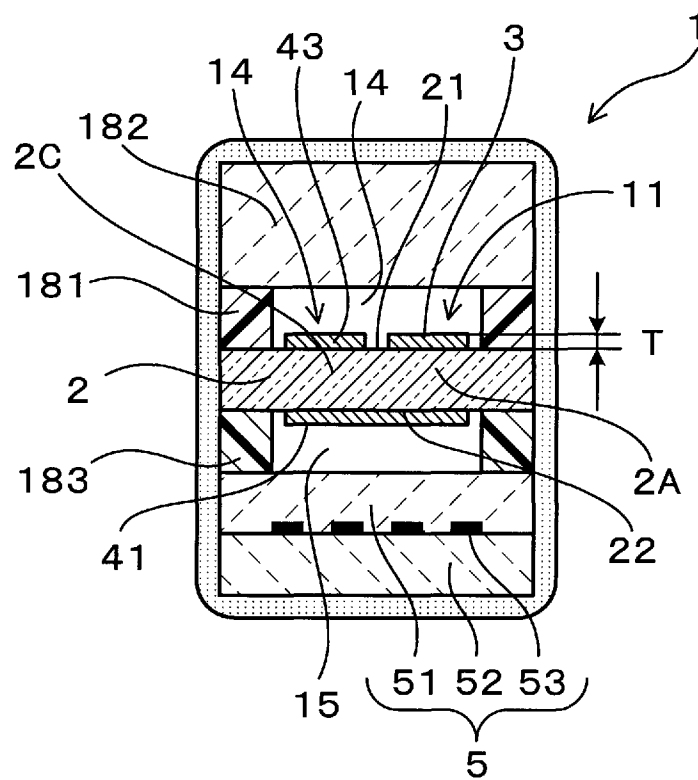
請求の範囲

- [請求項1] 外部から導入される被測定ガス (G_1) と接触する測定ガス面 (21) と、外部から導入される基準ガス (G_0) と接触する基準ガス面 (22) とを有する、酸素イオン伝導性の固体電解質体 (2) と、該固体電解質体の上記測定ガス面に設けられたセンサ電極 (3) と、
- 上記固体電解質体の上記基準ガス面に設けられた基準電極 (41) と、を少なくとも備え、
- 上記センサ電極が、酸素イオン伝導性の固体電解質 (31) と、貴金属 (32) とを含有し、ピーク気孔径が $0.03\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ の多孔体からなる、ガスセンサ素子 (1)。
- [請求項2] 上記貴金属が Pt と Rh とを含有する、請求項1に記載のガスセンサ素子。
- [請求項3] 上記貴金属中の Rh の含有量が50質量%未満である、請求項1又は2に記載のガスセンサ素子。
- [請求項4] さらに、上記センサ電極が上記固体電解質の焼結を抑制する焼結抑制剤 (34) を含有し、該焼結抑制剤の含有量が5～20質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項5] 上記センサ電極の厚さ T が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $16\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のガスセンサ素子を備えた、ガスセンサ (6)。

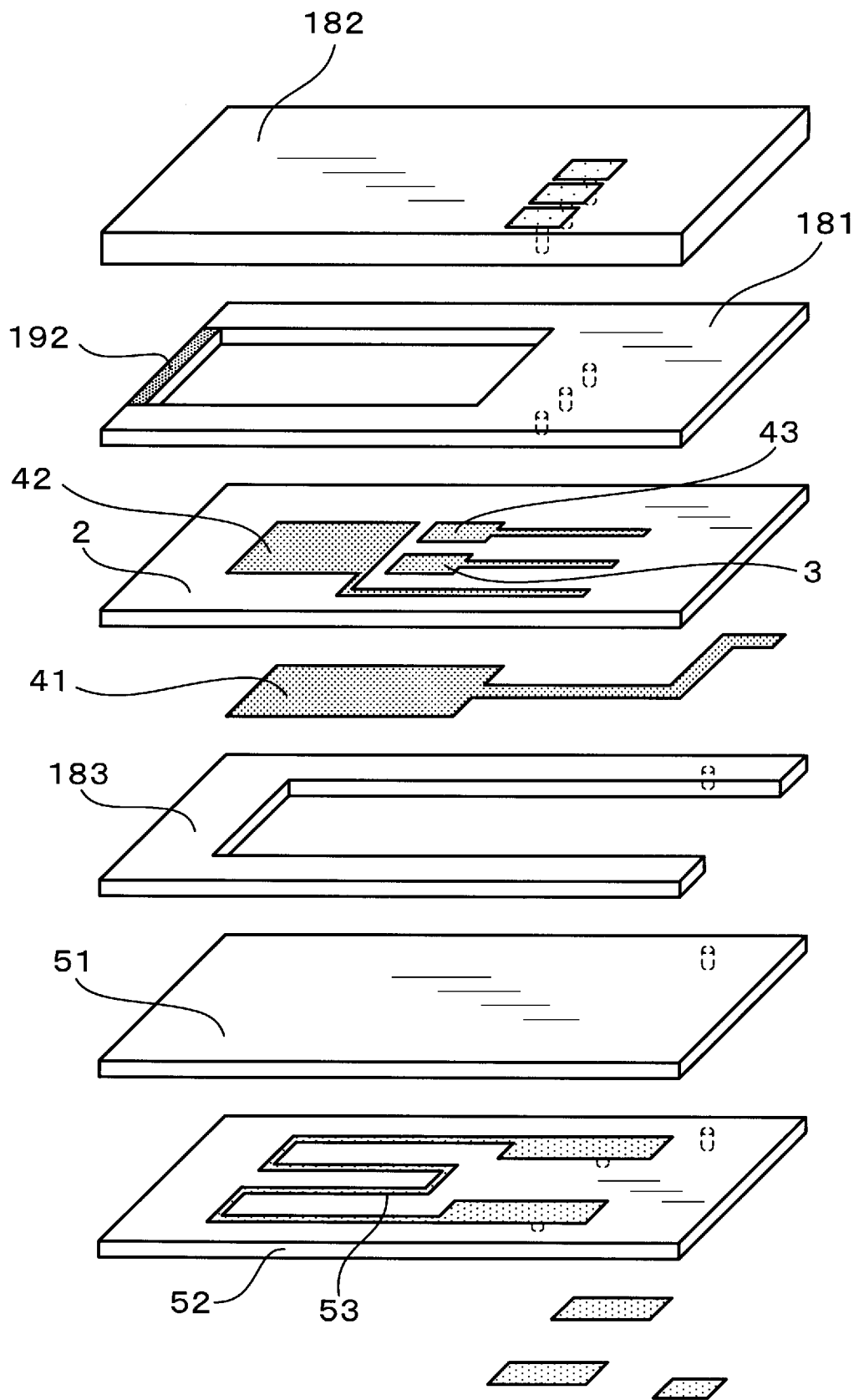
[図2]



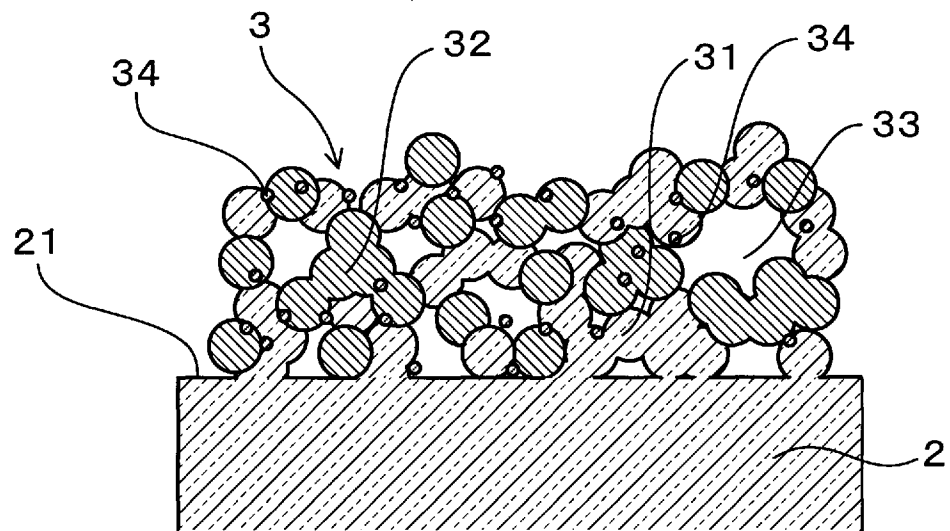
[図3]



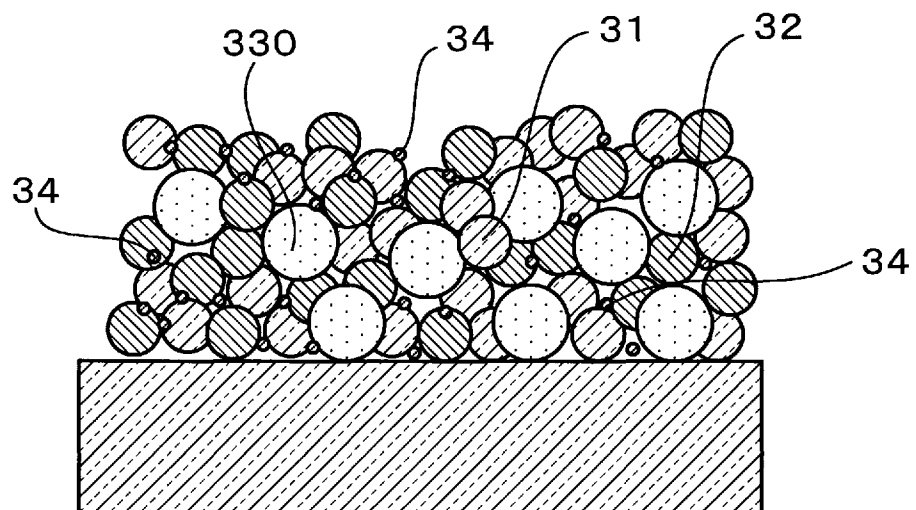
[図4]



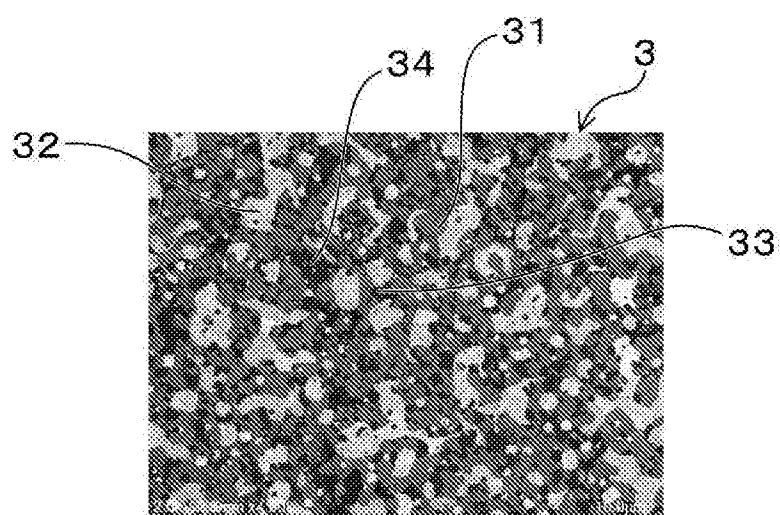
[図5]



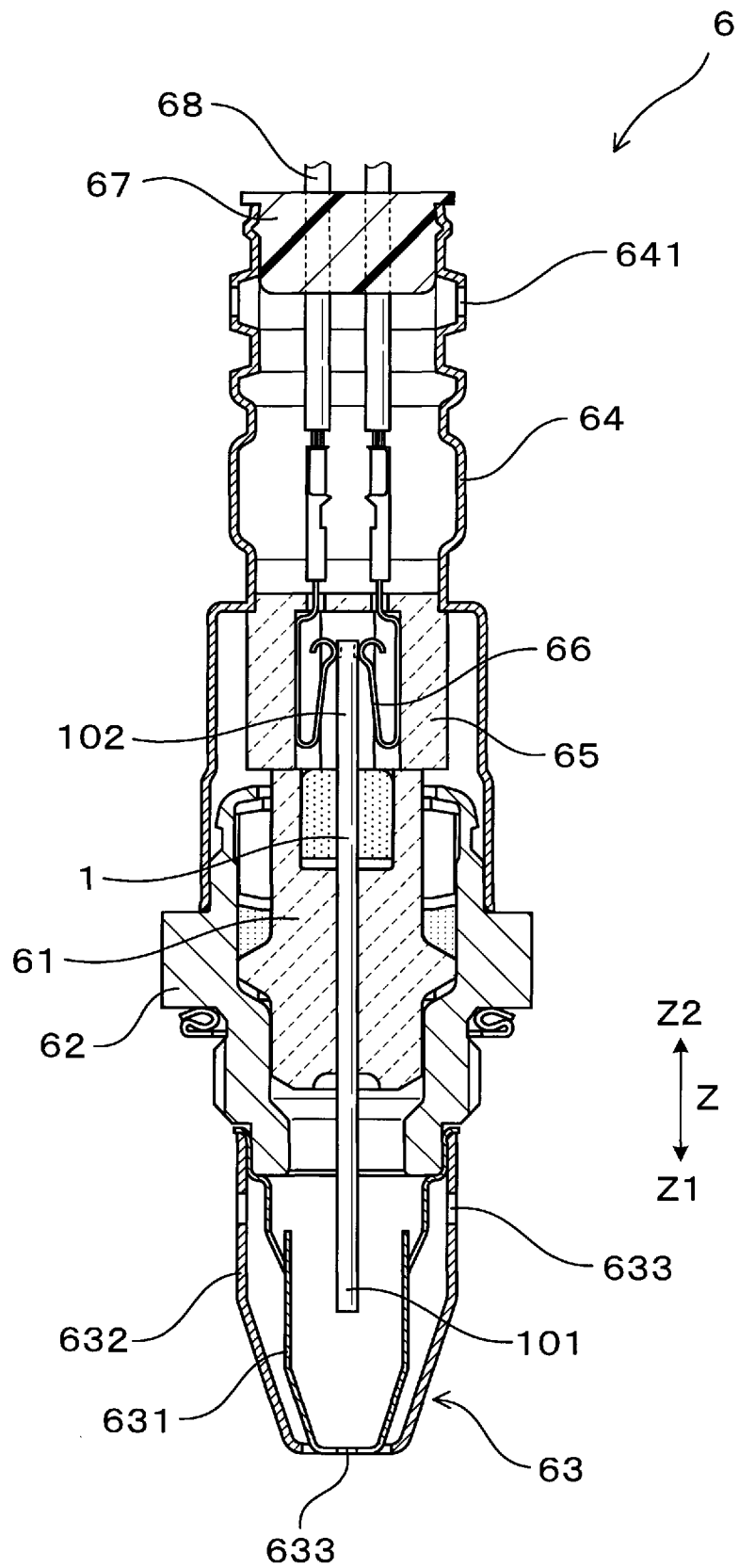
[図6]



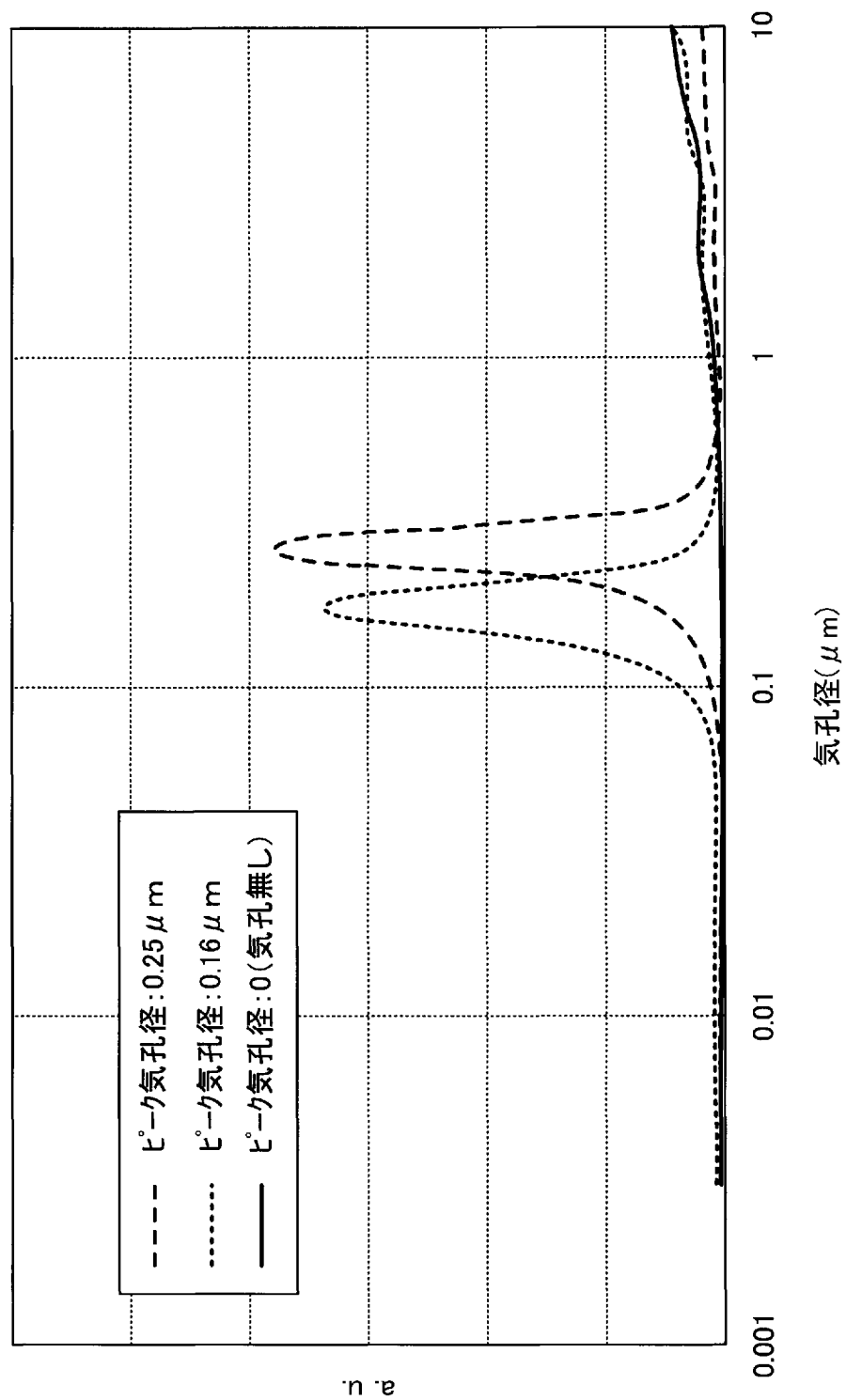
[図7]



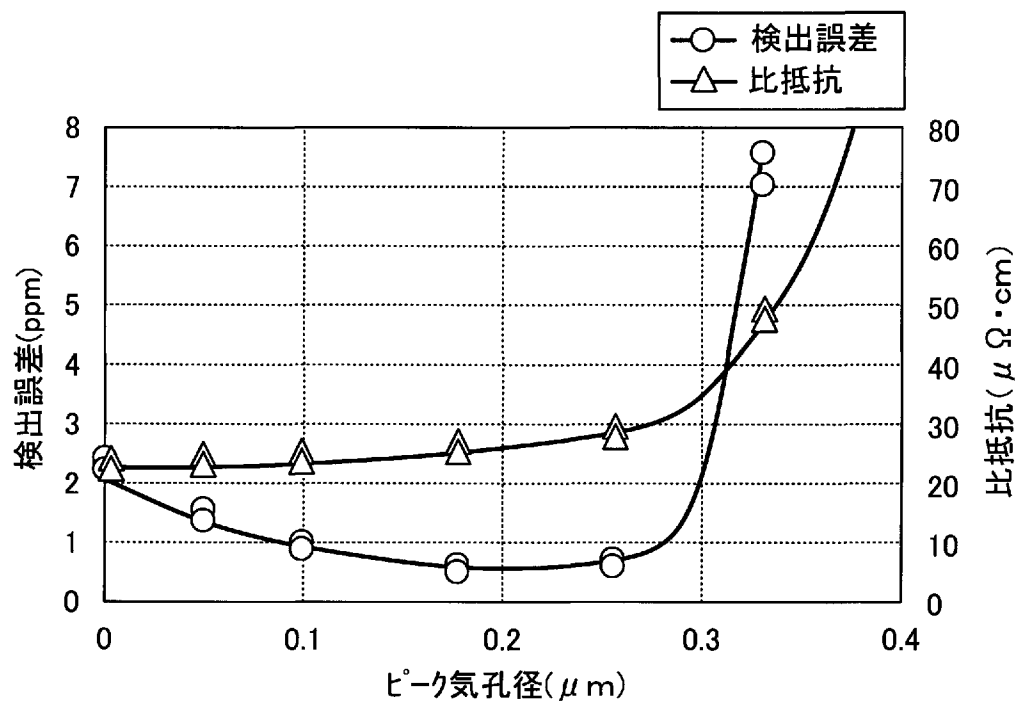
[図8]



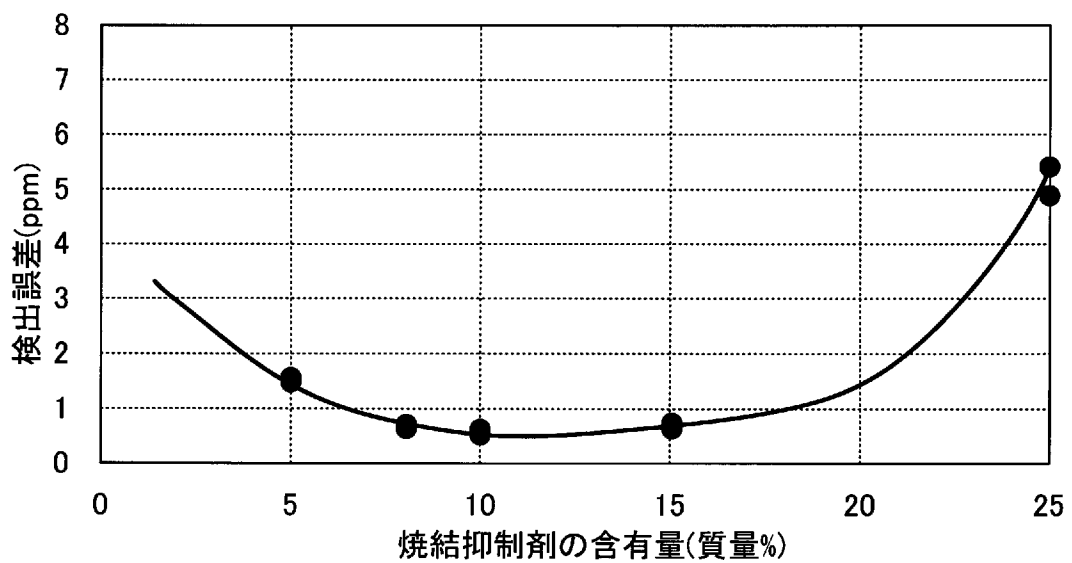
[図9]



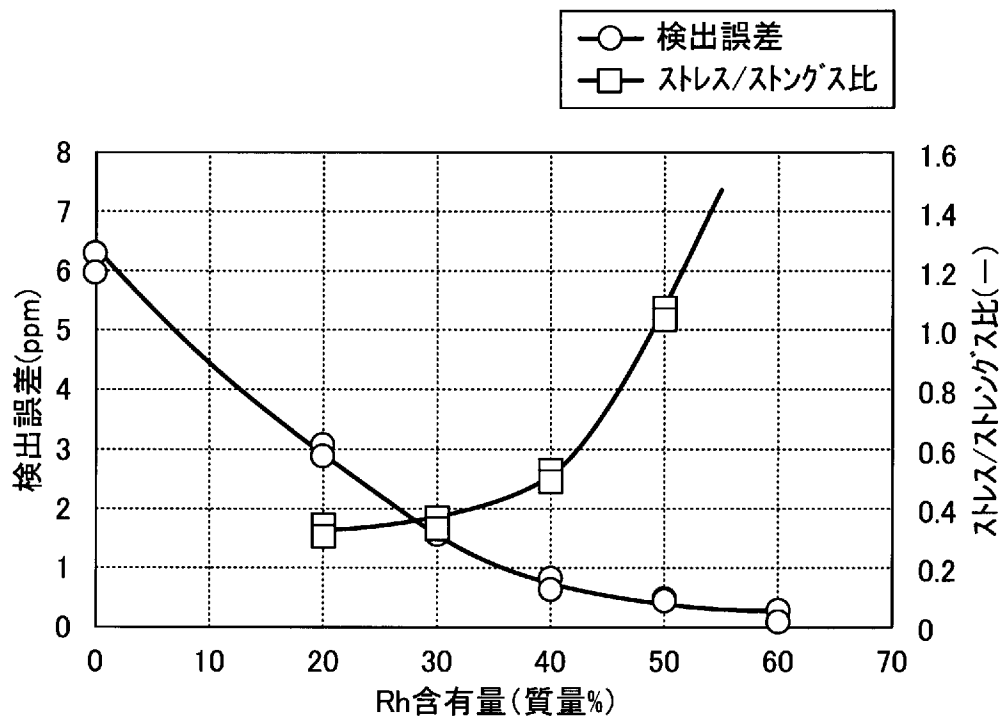
[図10]



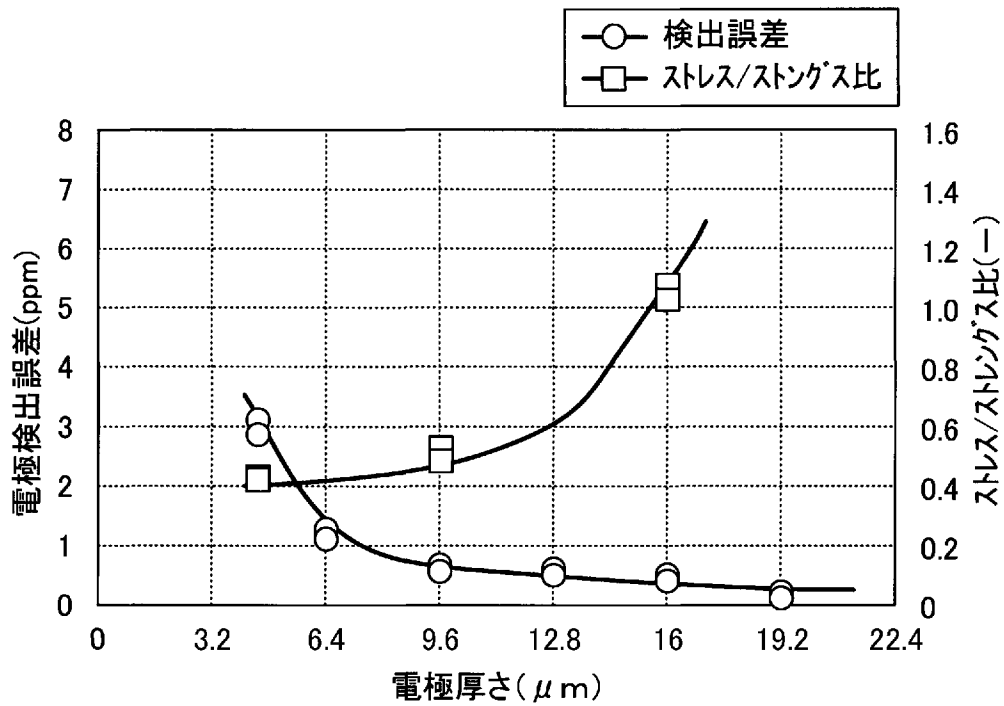
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/416, G01N7/419, G01N27/41, G01N27/409

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-283240 A (NGK Insulators, Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), paragraphs [0085] to [0088]; fig. 1 & US 2006/0231397 A1 paragraphs [0110] to [0112]; fig. 1 & WO 2005/093401 A1 & EP 1731903 A1 & JP 4416551 B2	1-2, 5-6 3-4
Y	JP 2012-52901 A (Nippon Soken, Inc.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraph [0039]; fig. 1 & DE 102011081913 A1 paragraphs [0045] to [0046]; fig. 1	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 February 2017 (09.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-37100 A (Denso Corp.), 05 February 2004 (05.02.2004), paragraph [0028]; fig. 1 & US 2004/0000479 A1 paragraphs [0058] to [0059]; fig. 1 & DE 10329061 A	3
Y	WO 2013/088674 A1 (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 20 June 2013 (20.06.2013), paragraphs [0038] to [0040] & US 2014/0311906 A1 paragraphs [0061] to [0067] & CN 103998922 A	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/416(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/416, G01N7/419, G01N27/41, G01N27/409

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-283240 A（日本碍子株式会社）2005.10.13, [0085] - [0088]、第1図 & US 2006/0231397 A1, [0110]-[0112], Fig. 1 & WO 2005/093401 A1 & EP 1731903 A1 & JP 4416551 B2	1-2, 5-6 3-4
Y	JP 2012-52901 A（株式会社日本自動車部品総合研究所）2012.03.15, [0039]、第1図 & DE 102011081913 A1, [0045]-[0046], Fig. 1	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-37100 A (株式会社デンソー) 2004.02.05, [0028] 第 1 図 & US 2004/0000479 A1, [0058]-[0059], Fig.1 & DE 10329061 A	3
Y	WO 2013/088674 A1 (日本特殊陶業株式会社) 2013.06.20, [0038] — [0040] & US 2014/0311906 A1, [0061]-[0067] & CN 103998922 A	4